## Papermaking product for substitution of impregnated glass fabrics, process for its preparation and its applications.

Publication number: FR2530274 (A1)

Publication date: Inventor(s):

1984-01-20

FREDENUCCI PIERRE; BERHAUT JEAN-BERNARD

Applicant(s):

ARJOMARI PRIOUX (FR)

Classification: - international:

*D08N7/00; D21H13/40; D21H17/38;* D08N7/00; D21H13/00; D21H13/00; D21H13/00; (IPC1-7): D21H5/18; D21H3/02; E04F15/16

- European:

D21H13/40; D06N7/00B8; D06N7/00B10

Application number: FR19820012319 19820713

Priority number(s): FR19820012319 19820713

Also published as:

FR2530274 (B1)

Cited documents:

B US4274916 (A)

DS2809125 (A)

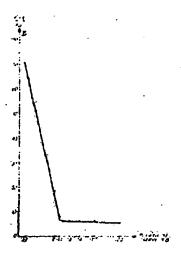
E DE1461248 (A1)

FR2308732 (A1)

more >>

#### Abstract of FR 2530274 (A1)

Sheet obtained by a papermaking route, based essentially on cellulose fibres, glass fibres, polyvinyt chloride and latex. A second stage comprises an impregnation with a plasticiser. Removal of "rolling" when this sheet is employed as a support, for example for floor covering.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÈTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(1) N° de publication : ià musibier con pour las

2 530 274

(21) Nº d'enregistrement national :

82 12319

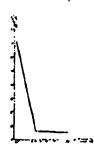
- (51) Int C1": 021 H 5/18, 3/02; E04 F 15/18.
- DEMANDE DE BREVET D'INVEN 12

- (2) Date de dépôt : 13 juillet 1982.
- (3D) Priorité

- (1) Demandauria): Sociáté anommo dito: ARJOMARI-PRIOLOX - FR.
- (43) Date de la mise à disposition du public de la demanda : BOFI e Brevets » nº 3 du 20 janvier 1984.
- Références à d'entres documents nationaux appareatés :
- (7) Inventeur(s): Piene Fredanucci et Jean-Bernard Be-
- (3) Titulahre(s):
- (4) Mandataire(e): Bezu de Lomênia.
- 69 Produit papetier de substitution des volles de verre imprégnés, son precédé de préparation et ses applications.
- (i) L'invention concerns une fessile obtence par vote pare-tion à base essentiellement de libres cellusosiques, fibrus de verre, chiorure de polyvinde et lates.

  Une escondo étupe comporte une imprégnation per un

Elimination du « roulege » lorsque cette feuille est utilisée comme support par exemple de revêtament de sols.



Produit papetier de substitution des voiles de verre imprégnés, son procédé de préparation et ses applications.

La présente invention concerns le donsine des produits de substitution des produits commus sous le nom de voiles de verre imprégués.

Ces produits commus sont conteux.

10

15

25

30

On a déjà proposé des produits de substitution de ces voiles de verre imprégnés, notamment dans la demande de brevet (rançais n° 79 17910 déposée le 10 Juillet 1979. Les produits correspondant à cette demande de brevet présentent encore l'inconvénient commu sous le nom de "curl" on "roulege".

En effet, lorsque ces feuilles papetières décrites dans la demande de brevet précitée sont employées deus leur application principale, à savoir comme support destiné à recevoir des 
couches d'enduction décoratives, notamment du chlorore de polyvinyls (PVC) pour fabriquer des revêtements de sol, une feuille 
composite est formée et soumise à un traitement chermique (160200°C environ après l'enduction des couches, puis refroidissement) : le caractère composite de la feuille provoque elors une 
disparition de sa planéité, la feuille s'incurve et a tendance 
à former un "roulesu".

Compte tous de ses commissances relatives eux propriétés des voiles de verre commus, l'homms de métier est asené, pour resédéer à cet inconvénient, à sugmenter le teux de fibres de verre.

Mais il est également comm qu'une augmentation du taux de fibres de verre fait chuter repidement la résistance à la rupture de la feuille.

Dans le cas présent, pour supprimer le phénomène de roulage, on penesit - compte tenu de l'expérience en matière de voiles de verre - qu'il faudrait augmenter le quentité de fibres de verre en proportion telle que la résistance à la rupture devieudrait tout à fait inacceptable.

Il a été capendant découvert qua, de manière surprenante, une augmentation minime de la proportion de fibres de verre auffit à diminuer de manière tout à fait considérable - et non prévisible -

le phénomène de roulage.

10

25

Cette sensibilité surpresante des produits du type considéré à une augmentation très légère du taux de fibres de verre a donc permis de protiquement supprimer le phénomène de roulage tout en conservant une résistance à la rupture lergement sufficante pour les fabrications industrielles, ce qui était considéré auperavent, dans la technique considérée, comme impossible par l'homme du métier.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention soront nieux compris à la lecture de le description qui va suivre, et en se référent un dessin annexé, sur lequel :

la figure 1 représente le phénomène dit de roulege et la définition des longueurs le et 1 utilisées dans l'essai qui sera décrit ci-après pour masurer l'ampleur de ce phénomène; le figure 1 sa compose des figures la (état non roulé) et lb (feuille à l'état roulé, après refroidissement);

la figure 2 représente graphiquement le comportement surprenant des produits du type considéré en ce qui concerne le roletion : ampleur du phinomère de roulege <u>lo -l</u> en fonction du pourcentage pondéral de fibres de verre dans le "mélange de bese" ("MB"). Le courbe correspond à un produit composite fini sur support selon l'invention de grammage JOO g/m<sup>2</sup>;

la figure 3 représente graphiquement la relation entre la résistance à la rupture à  $200^{\circ}$ C (pour une faville support selon l'invention de grammage  $300~{\rm g/m}^2$ )en fonction également du pourcentage pondéral de fibres de verre dans le mélange de base.

L'invention repose sur la constatation tout à fait surprenante que la courbe roulege » f(X fibres de verre) (figure 1) présents une double enouglie.

- Alors que l'homme du métier s'attendait à une diminution lente du roulege avec l'augmentation du teux de fibres de verre, cette diminution est extrêmement brotale.

De plus, aux elentours de la valeur x = 10,3, la courbe présente un point pratiquement anguleux et se poursuit par un palier où le roulage na s'atténue presque plus lorsque l'on contiuue à augmenter le taux de fibres de verre.

3

La première de ces mommlies explique que l'on observe un phénomène de roulege gênent en ce qui concerns les produits correspondant à la demande de brevet précitée, et que ce phénomène soit devenu nul ou su moins négligeable dans les produits selon l'invention, bien que dans ceux-ci le taux de fibres de varre ne soit que très légèrement supérieur.

Il faut moter encore(voir figure 3) qu'il est d'autant plus surprement d'être pervenu à conserver une bonne résistance à la rupture milgré une sugmentation de la proportion de fibres de verre que la courbe résistance à la rupture » f (% fibres de verre) présente une nette augmentation de la valeur absolue de le pente négative précisément dans le domaine des valeurs de pourcentage en fibres de verre visé dans la présente invention.

Ainsi, le dégradation de la résistance à la rupture devient cettement plus brutale lorsque le toux de fibres de verre dépasse une valeur située sux alentours de 9,5, ce qui avait évidemment pour effet de dissuader encore devantage l'homme de métier de charcher à dépasser une telle limite.

Les produits selon la présente invention comportent deux parties :

a) mause ou mélange de base (% en poida)

. fibres de verre : env. 9 à 14

de préférence 9 à 11 environ

(environ 9,7 à 11 tout spécialement)

. fibres de cellulose : env. 22

. FVC[poudre thermoplestique] complément à 100 /

Le milange comporte encore un :

 latex: env. 3-30% / M.B. de préférence 6-12%, ou mieux encore environ 10%.

Le support ainsi obtenu, sprès passage sur machine à papier dans les conditions babituelles, présente un grammage d'environ 220  $\rm g/m^2$ .

b) on affectue ensuite "stade 2" une imprégnation par un plastifient notament disctylphtelete ou "DOP"; cette opération est notamment réalisée sur une sixe-press ou presse encoleuse,

~ .

35

15

20

25

30

ou une coucheuse à rouleaux, ou une coucheuse à lans métalliques, à lans d'air, ou à racle.

L'augmentation de grammage (reprise) correspondante est de l'ordre de 70 à  $100~{\rm g/m}^2$ .

Naturellement, dons le stade (a), on utilise un ou plusieurs floculents, généralement trois, ou plus, avant et uprès l'ajout du letex.

Comma poudre thermoplastique, on pourra ctiliser le PVC en une autre poudre thermoplastique (demande de brevet français précitée pages 4 et 5), et en particulier un copolymère oblorure de vinyle/acétate de vinyle.

De plus une fraction de la pondro de matériau thermoplastique pourra être remplacée par une charge minérale non liante,

Egalement, en pourre ajouter au mélange de base des fibres minérales ou organiques, naturalles ou synthétiques, en particulier des fibres d'alcool polyvinylique insolubles dans l'esm froide.

Il est tout à fait essentiel de rappeler que l'invention ne pout en aucune manière être limitée aux voleure numériques données ici.

L'homme du métier sait en effet que, dans de tels produîts, sussi bien le grammage que l'en soubsite obtenir que la longueur et l'épaisseur des fibres de verre jouent, notamment, un grand

La description de l'invention, et les exemples de réclisetion qui en sont donnés, permettront à l'homms du cétier d'adapter ces exemples à l'emploi de fibres de verre différentes et/ou au choix d'un grammage différent, sans difféculté majeure.

Ainsi, per exemple, on seit que pour obteuir un grammage plus faible (support plus mince) on sers amené à sugmenter le % de fibres de vorre.

On a utilisé, pour les exemples de mise en ceuvre décrits dans la présente demande, des fibres de verre de longueur voisine de 4mm et de dismbtre 11 µ.

La longueur pourra être choisie entre environ 3 et 6 mm. On pourra sussi choisir par exemple un diamètre de l'ordre de 10  $\mu$ .

20

30

Sur la figure 1 (la et 1b) accessé, la référence 1 désigns le support selon l'invention et la référence 2 désigns une couche décorative déposés ultérieurement; 3.M. désigne le sens exchine et 3.T. le sens travers, sur la figure ).

Dans la pracique industrielle, on dépose par enduction en général plusieurs couches décoratives sur l'une des faces et/ou les deux du support.

Pour les essais dont les résultats sont représentés sur la figure 2, le mode opératoire a été le suivant :

## Adjuvent :

20

25

- floculant n° 1 (résine polyamine/polyamida-épichlorhydrins 0,8% (see) / M.B.
- latex acrylique, notamment acrylate d'Othyle/scrylonitrile 10% (sec) / M.B.
- smidon carionique 1% (sec) / M.B. [lisat et floculant]
- agent de rétention 0,30% (sec) / N.B. (polyacrylande) [floculant estionique]

#### Stade 2 : traitement per "siso-press" :

- plastifiant DOP (dioctylphtalate) 98 parties en poids
- 30 émplaionment (éther de polyglycol

erozatique) 0,1 partie en poids

- eau 2 parties en poids

[ sugmentation du grammage (reprise) de 70 à 100 g/m² environ.]

( les adjuvants classiques, auti-mousse, etc... dient utilisés selon la pratique usuelle comme de l'homme de mérier).

- 2. On a déposé une couche de plastisol (nélange de PVC et de plastifiant DOP courament utilisé chez les enducteurs ) (figure la, masure de lo).
- Que l'on a ensuite traité thermiquement (160 200° C environ) pour provoquer la gélification du plastisol après couchage.
  - 4. Après quoi on a opèré un vioillissement à 80°C (étuve) durant 18 h.
- Le produit obtenu est alors sorti de l'étuve et refroidi
   en atmosphère contrôlée, 20°C, 55% humidité rolative, pour reconditionnement ou retour à l'état normal d'utilisation.
  - 6. On meaure elers 1 (figure 1b) .

Pour le mode opératoire détaillé de febrication, on pourra se reporter à la demanda de brevot français précitée n° 79 17910 déposée le 10 Juillet 1979 page 10 et suivantes, et 1s demands PCT 80/00115 page 11 premier paragraphe, avec naturellement une adoptation que l'homme du métier n'aure aucune poine à réaliser compte tenu des différences existant entre les formules décrites dans la demanda précitée et la présente demande, différences qui ne modifient pas le mode opératoire général.

. L'homme du métier seit également que les conditions d'introduction (unture, doss, nombre, lieu) des floculants sont modifiées selon la matériel utilisé et la nature du later choisi.

Dans ce domains, on se reporters utilezent oux demandes

de brevet françaia :

(dépât 2) Novembre 1977)

- nº 78 18447

15

(d6p8t 20 Juin 1978)

- aº 79 01833

100,00 10 10 10 10 19/6/

- a\* 79 10386

(dept 24 Janvier 1979) (dept 24 Avril 1979)

et à la demande de brevet français précitée.

Les lients et les floculents pourront également être ceux utilisés et commus en papeterie, que la dezende de brevet précités, à laquelle on pauxre encore utilement se reporter, rappelle dans ses tableaux II et III.

35 On choisirs les plastifients parmi ceux cités dans la domade

de brevet français précités page 7, sixième paragraphe.

Ainsi, parmi les plastifiants qui conviennent, le cas öchéant, pour l'obtention de la somplesse et de la résistance au plinge désirés, un peut notemment citer les esters adipiques (adipate de dibutyle, adipate de benzyloctyle), les esters phosphoriques (phosphates de trictésyle, de triphényle, de diphénylsylénile, de trichloréthyle, de diphényloctyle, de trioctyle), les esters phosphoriques (phosphates de diphényloctyle, de diéthyle, de dibutyle, de dinonyle, de benzylbutyle, de dicyclohexyle), les esters sulfoniques, les paraffines chlorées. Avec la poudra de FVC, on utilisers de préférence le di-(2-éthylhexyl)-phtalate (en abtégé DOP).

Conviennent également les esters de l'acide sébacique.

A partir de la formule décrite ci-dessus, on a tracé la courbe représentée sur la figure 2, qui a été discutée plus haut, ainsi que la courbe représentée sur la figure 3.

On sait que la résistance à la rupture est un facteur essentiel, car una valeur trop faible en ce domaine, particulibrement dans le sectour technique de l'invention, occasionne des difficultés majeures de mise en occure sur machine papetière et des ruptures lors de l'utilisation du support selon l'invention (en particulier, dans le domaine de l'application en ravêtement de sol, lors des traitements thermiques suivant le dépôt des couches décoratives).

Les résultate numériques des essais sont rassemblés dans le tablesa unique ci-après

25

On voit d'après les résultats présentés sur les figures 2 et 3 et dans ce tablesu unique que la présente invention permet de fabriquer par voie papetière une feuille qui présente l'intérêt tout à fait essentiel d'une inertie fortement anéliorée, de manière décisive, par rapport à l'humidité et/ou la température, et antres influences extérieures par exemple vis-à-vis du phénomène très gênant de rétréciocement différentiel des feuilles composites au refroidissement, d'une très grande amélioration en matière de rétrait et stabilité dimensionmelle à l'eau ou à l'humidité.

Ce nouveau produit présente donc, de manière surpremante compte tenu des connaissantes antérieures, une mélioration décisive de l'inertie vis-è-vis des agents extérieurs (humidité, température ...) tant au niveau de la fabrication du support salon l'invention, que de

8

son stockage, de son transport, et de sa transformation (par example dépôt sur cette fauille support de couches surfaciques décoratives donnant le produit final après traitement thermique, etc...) et des utilisations ultérieures.

De plus, il a également été découvert, sulon l'invantion, una variante qui permet d'eméliorer avec un facteur très important (2 à 4 fois) la résistance à la rupture à chaud (notamment à 200°C) et apporte aussi une amélioration notable en matière d'inertie thermique et dimansionnelle, y compris en matière de retrait et roulage.

Catte variante consiste à utiliser au stade 2 de la préparation de la fauille selon l'invention, en size-press, une résine mélamine-formol ou uréa-formol incorporée au bain.

Dans la demande de brovet précitée n° 79/17910 et ci-dessus, on préconise un bain de size-press :

- plastificat (DOP)

environ 98 % en poids

- Emmisionment

0,1 % en paids

- can

. 5

10

20

2 % en poids

La résistance à chaud est alors de l'ordre de 0,5 kg à 200°C pour un grammage de 300  ${\rm g/m}^2$ .

La variante salon l'invention consiste à utiliser comme bain de size-press :

- plastifiant (DOP)

98 parties em poida

- émplaionnant (sels de triéthenolamine d'estaro phosphoriques ou éthers de polyglycols aromatiques) 0,1 à 1 partie en poids, de préférance 0,4
- 25 résine thermodure(samble :

[agent de réticulation]

résine mélamine-formol ou urée formol

(80% em sec) : 25 à 200, de préférence 60 à 125, et en particulier 82 parties em poids.

On trouvers ci-dessous un exemple non limitatif de formulation industrielle incorporant cette variante.

### Stade 1

- fibres de verre ·

(Z en poids) 10

- fibres de callulose (raffinées à 25° S.E.) (2 en poids) 2

35 - PVC paudre

. 69

- floculant n°! (resine polyamine/ polyamide-épichlorhydrine)

: 0,8% (sec)/MB

- amidon cationique (liant et floculant) | 1.7 (sec)/MB - latex acrylique (acrylate d'éthyle-acrylonitrile) | 10 " - sgent de rétention (polyacrylamido) 0,30 "

#### Stade 2

10

15

25

-plastifiant (DOP) 98 parties en poids
-stabilisant du pvc
(sel de beryum-rinc) 3,4 " "
-demulsionmant(sel de tridtbanol
amine d'ester phosphorique) 0,4 " "
- résine:
 triméthylolmélanine méthylée 65,6 "
- grammage: env. 300 g/m² (en sec)

- resistance à la rupture à chaud : 1,3 kgf (200°C)

Le mode opératoire mis en œuvre est celui décrit ci-deseus en référence à la demande de brevet français précitée n° 79/17910 avec les suspentions aécessaires qui sont tout à fait à la portée de l'homme du métier.

On pourre également ajouter la résine thermodorcissable en masse, dans le traitement du stade 1.

Ce produit présente les remerquables propriétés décrites plus haut et peut être utilisé dans une large gamme d'applications, tout particulièrement comme support d'anduction en tant notamment que produit de substitution du voile de verre imprégné, tout spécialement pour fabriquer des revêtements de sol et éventuellement des tentures mura les.

Pour obtanir un roulage pratiquement nul, et en tout cas parfaitement supportable industriellement, on utilisere de préférence au moins 9,7 % environ de fibres de verre par rapport au mélange de base. Par contre, en raison du quesi-pelier présenté par la courbe représentée sur le figure 2, et du coût des fibres de verre, il ne sere pas utile de dépasser l'11 environ (cf. figures 2 et 3).

On rappellars qu'en fonction du grammage choisi et des fibres de vorre utilisées, l'homme du métier pourre effectuer sur les bases ci-dessus les adoptations nécessaires sans difficulté notable.

(4) résistance à la rupture à la traction (sans machine) [kg²] [ pour larguer 15 mm ] (aux) apaisseur(u)/grammage (g/m²) (+) eque travers

# REVENDICATIONS

Nouvelle feuille préparée par voie poperière, caractérisée par la composition suiventa :

- fibres de verre

. : env. 9 ä 14 % en poids

- fibres de cellulose

: cav. 22 % en poids

poudrá thermoplastique

: complément à 100 %

["milange de base" ou MB]

1 env. 5-30 I MB, de préférence 6-12, et en

- lates

10

15

20

30

particulier environ 10 % MB;

- un ou plusieurs floculents et/ou agents de rétention ajoutés avant et/on après le latez ; en ce que l'on fait passer le malange ci-dessus sur une machine à papier, "stade i", et en ce que l'on effectus ensuite éventuellement un traitement complémentaire ("stade 2") d'imprégnation, notamment par size-press, le produit contenant de plus les additifs classiques en popeterie, agents anti-mousse, etc.,.

- Peuille papetière selon la revendication 1, caractérisée en ca que la poùdre thermoplastique est du PVC.
- Feuille papetière selon la revendication i ou 2, caractérisée en ce que la longueur des fibres de verre est d'environ 4 mm, leur épaisseur est de il p et le grammage obtenu après le "stade i" est de l'ordre de 220 g/m², la raprisa augmentant ce grammaga d'environ 70 à 100 g/m²,
  - Femille papetière selon l'une quelconque des revendications l à 3, caractérisés en ce que les fibres de cellulose sont rafficées d environ 25' S.R.
  - Fauile papetière selon l'une quelconque des ravendications l à 4, caractérisée en co que le bain d'imprégnation consiste en :
    - plastifiant
    - émulsionnant
  - Peuilla papetière solon l'une qualconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le bain d'imprégnation consiste en :

```
- plastificats choisis seuls on en mélange, notamment
                 parmi les suivants :
               A. Esters de l'acide phralique, notament le dioctylphtalato
                  DOP :
               B. Esters d'acide phosphorique ;
5
               C. Esters d'acides adipique et súbaciqua ;
               D. Esters sulfoniques ; ct
               E. Paraffines chlorées ;
               - Emilsionnant, cau.
              . Yeuille papetière selon l'une quelconque des revendications
10
      1 à 6, caractérisée par la composition suivante :
                                                    : 22 Z en joids
               - fibres de cellulose 25° SE
               - fibres de verre (4 nm, 11 u)
                                                     : 10 % ca poids
                                                     : 68 % en poids
               - poudre de PVC
               ["sale de base"]
15
               Adjuvente : parties en poide)
               - floculant (résine polysmisc/polysmide
                                                   0,8 % sec/199
                  épichlorhydrim)
                - latex acrylique (acrylate d'éthyle-
                                                       10 % sec/MB
                  acrylonitrile)
20
                - amidon cationique (limat et floculant) 1 % sec/MB
                - agent de rétention (polyacrylamide) 0,30 % soc/MB
      ca molange étant transformé en feuille par passage sur machine à
      papier, après quoi on effectus une reprise "size pross" par le
      bain d'imprégnation suivant :
                                                     98 parties en poids
                - plastifiant (DOP) : env.
                - émulsionment (éther de polyglycol
                                                     0,1 partig en poids
                  aromatique) cuv. :
                                                     2 parties en poids
                - eau env. :
                Péville papetière celon l'une quelconque des revandications
30
       l à 4, caractérisée en ce que le bain d'imprégnation consiste en
                - plastifiant (notamment DOP)
                - émulsionment
                - résine thermodurciesable
                Pauilla papetière selon la revendication 8. caractérisée
```

an ce que l'émulaionnant est choisi parni les sels de triditionolamine d'esters phospheriques et les éthers de polyglycols aromatiques.

10. Feutlle paperière selon la revendication 8 ou 9, coractérisée en ce que la résine thermodurcissable est choisie parmi les résines mélamine-formol et urée-formol.

11. Feville papetière selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisés par le composition suivante :

O MB = fibres de verre (4 mm, 11/u) 10% en poids
- fibres de cellulose (25° S.R.) 22% on poids
- poudre de FVC 45% en poids

15

20

25

30

- floculant (réside de polyamine/
polyamide épichlorhydrine ) 0,8% sec/MB

- smidon cationique 1% en poida - latem acrylique (serviate d'éthyle-acrylenitrile) 10% en poids

- agent de rétention
(polymerylamide) 0,30% en poids

que l'on fait passer sur muchine à papier, le produit obteun subissant le "stade 2" par imprégnation par le bain suivant :

- plastifiant (DOP) 98 partics en poids

- stabilisant du PVC (sel de Ba - 2c) 3,4 parties en

- éculsionant (sel de criéthenolemine d'ester

phosphorique) 0,4 partie en poids

- résine : triméthylolmélamine méthylén (en sec) 65,6 perties an poids

12. Applications dos fouilles papetières selon l'une quelconque des revendications l'à li comme support d'enduction dotsement pour la fabrication de revêtements de sol présentant une remarquable inertie aux agents extérieurs, et notamment un taux de "roulage" négligeable, et une bonne résistance à la traction tent à froid qu'à chaud.



